

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Союз Советских  
Специалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

390070

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 04.II.1971 (№ 1617963/23-4)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 11.VII.1973. Бюллетень № 30

Дата опубликования описания 28.XII.1973

М. Кл. С 07с 69/54  
С 07с 135/00

УДК 547.391.1.07  
(088.8)

Авторы  
изобретения

Р. С. Бурмистрова и З. Г. Попова

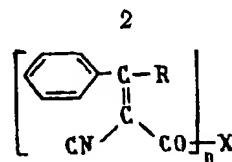
Заявитель

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

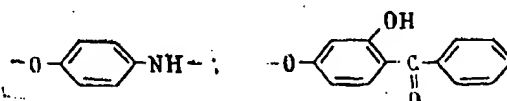
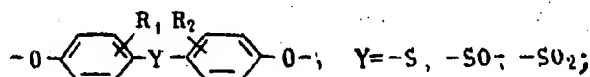
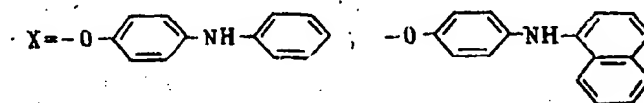
Изобретение относится к области получения различных полифункциональных соединений цианосодержащих производных акриловой кислоты.

Предложенный способ, как и полученные соединения, является новым.

Способ позволяет получать полифункциональные соединения общей формулы



где R — водород, алкил, арил, аралкил;



$n = 1, 2$ ,  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{Alk}$ .

Описанные в литературе соединения этого класса являются эффективными светостабилизаторами полимерных материалов и получаютсся конденсацией кетонов или альдегидов с

эфирами циануксусной кислоты по Кновенгелю.

Полученные соединения, содержащие несколько функциональных групп, синтезировать по Кновенгелю практически невозможно.

Предложенный способ заключается в ацилировании оксиароматических соединений, содержащих —NH, —S, —SO<sub>2</sub>, SO, CO-группы, хлорангидридом цианосодержащих производных акриловой кислоты в присутствии акцептора хлористого водорода при температуре 25—35°C и выдержкой при температуре 40—60°C и выделении продуктов известными методами.

Выход целевых продуктов составляет 75—85%, считая на соответствующий хлорангидрид.

Полученные соединения идентифицированы элементарным анализом и спектроскопическими методами.

Во всех соединениях отмечаются интенсивные полосы поглощения при 1730—1755 см<sup>-1</sup>; 3370—3400 см<sup>-1</sup> и 2205—2215 см<sup>-1</sup>, подтверждающие наличие сложноэфирной, вторичной аминной и цианогрупп.

Пример 1. Получение 4-анилинофенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакрилоной кислоты.

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой загружают 1,85 г (0,01 г·моль) *п*-оксидифениламина, 20 мл абсолютного диоксана, 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина и добавляют при температуре 20—25°C хлорангидрид α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

После окончания прибавления хлорангидрида выдерживают при 40—45°C в течение 3 час и при 55—60°C в течение 1 час. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают выпавшую солянокислую соль триэтиламина, а фильтрат выливают в 150 мл дистиллированной воды. Выпавшее масло быстро закристалливается при промывке 2%-ным раствором карбоната натрия и водой. Кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход составляет 3,37 г (81% от теории, считая на хлорангидрид кислоты), т. пл. 151—152°C (из этанола).

Вычислено, %: C 80,77; H 4,81; N 6,73.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Найдено, %: C 80,79; H 4,73; N 6,74.

Продукт хорошо растворим в диоксане, бензоле, хлороформе, дихлорэтано, плохо растворим в этаноле, практически не растворим в гексане и воде.

ИКC: ν<sub>CO</sub> 1740 см<sup>-1</sup>, ν<sub>NH</sub> 3370 см<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 2210 см<sup>-1</sup>.

Пример 2. Получение 4-аминонафтилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

В условиях примера 1 из 2,35 г (0,01 г·моль) *п*-оксинеозина и 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл абсолютного диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают 3,63 г (77,8% от теории) 4-аминонафтилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты с т. пл. 159—160°C (из этанола).

Вычислено, %: C 82,3; H 4,73; N 6,01.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Найдено, %: C 82,71; H 4,78; N 6,58.

Растворимость продукта подобна предыдущему образцу.

ИКC: ν<sub>CO</sub> 1730 см<sup>-1</sup>, ν<sub>NH</sub> 3410 см<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 2205 см<sup>-1</sup>.

Пример 3. Получение продукта ацилирования *п*-аминофенола хлорангидридом α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

В условиях примера 1 из 0,545 г (0,005 г·моль) *п*-аминофенола, 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают продукт ацилирования. Выход 2,72 г (80% от теории), т. пл. 238—239°C (из бензола).

Вычислено, %: C 79,8; H 4,38; N 7,35.

C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Найдено, %: C 79,36; H 4,55; N 7,73.

Продукт хорошо растворим в ацетоне, диоксане; плохо растворим в бензоле, практически не растворим в гексане и воде.

ИКC: ν<sub>CO</sub> 1750 см<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 2215 см<sup>-1</sup>.

Пример 4. Получение тиобис-(фенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты).

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой загружают 1,09 г (0,05 г·моль) 4,4-дифенилсульфида, 20 мл диоксана, 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина и при 20—25°C добавляют 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты. После окончания прибавления хлорангидрида выдерживают в течение 2 час при 35—40°C, 2 час при 45—50°C и 1 час при 60°C. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают выпавшую солянокислую соль триэтиламина. Фильтрат выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором карбоната натрия и водой до нейтральной реакции.

Выход 3,08 г (75% от теории, считая на хлорангидрид кислоты), т. пл. 180—182°C (из уксусной кислоты).

Вычислено, %: C 77,7; H 4,12; N 4,12; S 4,71.

C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Найдено, %: C 77,32; H 3,97; N 4,01; S 4,35.

Продукт хорошо растворим в диоксане, плохо растворим в этаноле и уксусной кислоте; практически не растворим в воде и гексане.

ИКC: ν<sub>CO</sub> 1755 см<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 2215 см<sup>-1</sup>.

Пример 5. Получение тиобис-(3-метил-6-трет-бутилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты).

В условиях примера 4 из 1,79 г (0,005 г·моль) бис-(2-метил-5-трет-бутил-4-оксифенил)-сульфида и 2,67 г хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают 2,91 г (71% от теории) продукта ацилирования, т. пл. 204—205°C (из

уксусной кислоты).

Вычислено, %: С 79,02; Н 5,85; N 3,4; S 3,9.

$C_{54}H_{38}N_2SO_4$ .

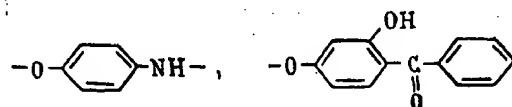
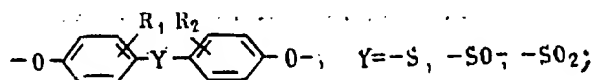
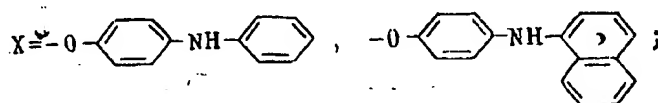
Найдено, %: С 78,66; Н 5,89; N 3,04; S 4,05.

Растворимость продукта подобна предыдущему образцу.

ИКС:  $\nu_{CO}$  1740  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CN}$  2205  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1688 (амид I).

Пример 6. Получение 3-окси-4-бензоилфенилового эфира  $\alpha$ -циано- $\beta,\beta$ -дифенилакрило- 10  
вой кислоты.

В условиях примера 4 из 2,15 г (0,01 г.моль) 2,4-диоксибензофенона и 2,67 г (0,01 г.моль) хлорангидрида  $\alpha$ -циано- $\beta,\beta$ -дифенилакриловой 15  
кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г.моль) триэтиламина получают 2,35 г (53% от теории) 3-окси-4-бензоилфенилового эфира  $\alpha$ -циано- $\beta,\beta$ -дифенилакриловой кислоты, т. пл. 138—139°C (из этанола).



$n=1, 2$ ,  $R_1$  и  $R_2$  — водород, алкил, отличающийся тем, что оксиароматические соединения, содержащие  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ -группы, подвергают взаимодействию с хлорангидридом цианосодержащих производных акриловой кислоты в присутствии акцептора хлористого водорода в среде органического

Вычислено, %: С 78,4; Н 4,28; N 3,15.

$C_{29}H_{19}NO_4$ .

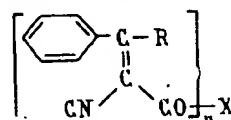
Найдено, %: С 78,3; Н 4,20; N 3,05.

Продукт хорошо растворим в большинстве органических растворителей (диоксан, бензол, дихлорэтан), плохо растворим в этаноле.

ИКС:  $\nu_{CO}$  1755  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CN}$  2210  $cm^{-1}$ .

## Предмет изобретения

1. Способ получения цианосодержащих производных акриловой кислоты общей формулы



где R — водород, алкил, арил или аралкил;

20. растворителя при нагревании с последующим выделением целевого продукта известными приемами.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 25—35°C с последующей выдержкой при температуре 40—60°C.

Составитель Л. Крюкова

Редактор Е. Хорина

Техред А. Камышникова

Корректор А. Степанова

Заказ 3301/5

Изд. № 1726

Тираж 523

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР  
по делам изобретений и открытий  
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2

**WEST**☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 33 of 34

File: DWPI

Dec 28, 1973

DERWENT-ACC-NO: 1974-56342V

DERWENT-WEEK: 197431

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic esters of alpha-cyano-beta-beta-di phenyl acrylic acids - prepd by esterifying the corresp. hydroxy aromatic cpd. with a substd acrylic acid chloride

PATENT-ASSIGNEE: BURMISTROVA R S ET AL (BURMI)

PRIORITY-DATA: 1971SU-1617963 (February 4, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>SU 390070 A</u>	<u>December 28, 1973</u>		000	

INT-CL (IPC): C07C 69/54; C07C 135/00

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 390070A

BASIC-ABSTRACT:

The title esters, general formula where R = H, alkyl, aryl, aralkyl, n = 1-3 and X is: (where Y = -S, -SO-, -SO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = H, alkyl) are made by treating the corresp. hydroxyaromatic cpd. with the appropriate acid chloride in an organic solvent in the presence of a HCl acceptor, first at 25-35 degrees C, then at 40-60 degrees C. Similar materials, made by a Knoevenagel reaction inapplicable here, are light stabilisers for polymers. An example describes the prepn. of 4-anilinophenyl alpha-cyano-beta, beta-diphenylacrylate, by reacting together, in 20 ml dioxane/20-25 degrees C, 1.85 g (0.01 g mole) p-hydroxydiphenylamine, the appropriate substd. acylic acid chloride, plus 1.4 ml (0.01 g mole) Et<sub>3</sub>N. When all the acid chloride has been added the temp. is raised to 40-45 degrees C/3 hrs. and 55-60 degrees C/1 hr, the products filtered, diluted with water, and filtered off, washed and dried, yield 3.37 g (81% on the acid chloride).

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 390070A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: A60 E14

CPI-CODES: A01-D02; A01-D07; A01-D10; A08-A03; E10-A10; E10-A15;

EP. ESPACNET.COM

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 33 of 34

File: DWPI

Dec 28, 1973

DERWENT-ACC-NO: 1974-56342V

DERWENT-WEEK: 197431

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic esters of alpha-cyano-beta-beta-di phenyl acrylic acids - prepd by esterifying the corresp. hydroxy aromatic cpd. with a substd acrylic acid chloride

Standard Title Terms (1):

AROMATIC ALPHA CYANO BETA BETA DI PHENYL ACRYLIC ACID PREPARATION ESTERIFICATION  
CORRESPOND HYDROXY AROMATIC COMPOUND SUBSTITUTE ACRYLIC ACID CHLORIDE